编号：167031

[1]嗜蜡菌对含蜡原油除蜡降粘作用的影响

王卫强 刘焱 王国付 李佳 张晓博
(辽宁石油化工大学，抚顺 113001)

摘　要：含蜡原油因其蜡组分的存在而导致原油在低温环境中粘度变大、流动性变差，而在管输的过程中，蜡晶的析出会降低管道的输送能力、甚至有堵塞管道的威胁。本文利用已发现的一株嗜蜡菌，利用其发酵液降解含蜡原油中的蜡组分，实验证明处理 5 天后的原油含蜡量降低、表观粘度下降，偏光显微镜观察油中蜡晶结构明显变小而分散。软件 ImageJ 对显微镜照片处理后测量得到：最大蜡晶粒径从 609.1 μm 下降至 72.1 μm；平均费雷特径大小从 79.1 μm 下降到 50.3 μm。

关键词：含蜡原油；嗜蜡菌；蜡晶结构；降粘

中图分类号：TE832　　　　**文献标识码：**A

The Effect of A Wax Strain on the Wax-removal and Viscosity-reduction in Waxy Crude Oil

WANG Wei-Qiang　LIU-Yan　WANG Guo-Fu　LI-Jia　ZHANG Xiao-Bo
(LIAONING SHIHUA UNIVERSITY，Fushun 113001，China)

Abstract：The existence of wax content in waxy crude oil is the reason why the viscosity and the fluidity varied under the low temperature.In the process of pipeline transportation,wax deposition will worsen the capacity of the pipeline,even has a safety hazard of blockage in pipe.This paper discussed the influence of the fermentation broth of a wax strain on the waxy crude oil. After 5 days' treatment, both the wax content and the viscosity of the crude oil become decreased.And the microstructure of the wax in crude oil became much smaller and dispersed.Using software Image J to process the microscopic photograph,it showed that the maximal size of wax dropped from 609.136 μm to 72.1 μm, the average size of Feret diameter dropped from 79.1 μm to 50.3 μm.

Keywords：waxy crude oil;wax strain;microstructure; viscosity reduction

收稿日期：2016-12-26
基金项目：辽宁省科技厅项目 （NO.2015020604）
作者简介：王卫强(1974-　)，男，教授，博士，主要从事油气储运方面研究。
通信作者：王国付(1978-　)，博士，　邮箱：89212762@qq.com 主要从事油气储运方面研究。

0 引言

含蜡原油最主要的特点就是，当温度低至析蜡点时，原油所含的蜡组分会逐渐析出，使原油表现出触变性、剪切稀释性的非牛顿流体特征，此时原油的粘度增加；管输过程中，温度降低时，原油中析出的蜡会沉积在管道的壁面上，导致管道输送能力下降，长时间地低温输送会有凝管堵塞的安全隐患[1]。如何降低含蜡原油粘度、防止蜡晶的析出是管道输送含蜡原油所要克服的难题。目前工业使用较多的防蜡析出的方法主要有加热输送、添加减阻剂或降粘剂[2-3]，然而这些措施并没有从根源上减少蜡在原油中的含量，仅是起到抑制蜡晶析出的作用，而利用微生物降解含蜡原油中的蜡组分能从根本上解决这一难题，可以大大降低蜡组分对原油性能带来的影响。本文从不同的实验角度证明一株嗜蜡菌能对含蜡原油起到除蜡降粘的作用。

1 材料及方法

1.1 实验材料

1.1.1 菌种来源

针对辽河油田的稠油，以石蜡为唯一碳源，筛选出一株能除蜡降粘的菌种，该菌种为兼性厌氧菌，经基因鉴定为枯草芽孢杆菌，将其命名为 L-5，其最适培养温度为 40 ℃，最佳培养周期为 5 天。

1.1.2 培养基成分

富集培养基：酵母膏 1 g，NaCl 5 g，NH_4Cl 1 g，$MgSO_4·7H_2O$ 0.25 g，KH_2PO_4 5 g，$NaNO_3$ 2 g，PH7.0-7.2。

发酵培养基：蛋白胨 10 g，酵母粉 5 g，NaCl 5 g，PH7.2。

筛选培养基：蔗糖 1 g，Na_2EDTA 0.6 g，KH_2PO_4 0.2 g，$NaNO_3$ 2 g，$CaCl_2$ 0.01 g，$MgSO_4·7H_2O$ 0.3 g，酵母粉 0.5 g，液体石蜡 4 ml，纯水 1000 ml，PH7.5。

灭菌条件：0.103 MPa，121 ℃，20 min。

1.1.3 油样

来自辽河油田的含蜡原油，35 ℃下密度 966 kg/m^3，蜡含量为 29.45%。

1.2 实验方法

利用 RV2 旋转粘度计，测量原油在剪切速率 0.4-2.5 s^{-1} 范围内，温度在 40-70 ℃范围内的粘度；利用傅里叶红外光谱仪对含蜡原油组分进行分析；利用 Q2000 DSC 差示扫描量热仪，测量油样的含蜡量；利用偏光显微镜观察含蜡原油蜡晶的微观形态，并利用软件 ImageJ 对显微镜照片进行定量分析。

2 实验结构

2.1 原油粘度的测定

利用富集培养基将菌种活化，按菌液浓度为 10%的体积分数接种于发酵培养基，培养至生长对数期后，加入到 100 ml 含蜡原油中，菌发酵液与含蜡原油比例为 1:1，摇床 40 ℃，150 rpm 培养 5 天。利用 RV-2 旋转粘度计分别测量经菌发酵液处理 5 天后的原油粘度，并与未经处理的原油粘度进行比较（见表 1），绘制粘温曲线如图 1、图 2。

表 1 处理前后的原油表观粘度

Table 1 the apparent viscosity of heavy oil before and after treatment

温度	0.45 s^{-1}		0.81 s^{-1}		1.35 s^{-1}		2.43 s^{-1}	
	前	后	前	后	前	后	前	后
70 ℃	380.30	302.22	380.90	320.41	381.98	296.83	372.6	312.99
67 ℃	430.67	375.26	447.52	384.77	449.14	345.88	440.55	372.6
64 ℃	528.89	440.74	559.40	461.73	536.44	461.73	533.06	462.58
61 ℃	657.33	556.59	684.36	573.66	653.14	575.06	638.79	563.9
58 ℃	775.70	712.74	755.56	699.59	833.78	671.6	753.34	709.28
55 ℃	1000.41	881.48	1038.89	888.48	1040.24	944.95	933.96	832.64
52 ℃	1271.85	1105.63	1374.36	1112.35	1199.11	1119.64	1193.88	1061.72
49 ℃	1624.44	1422.96	1896.62	1654.32	1524.62	1349.94	1625.62	1431.78
46 ℃	2882.49	1838.52	2089.02	1766.67	2009	1739.02	1982.47	1806.25

43 ℃	3025.42	2382.22	2680.00	2263.11	2620.44	2342.52	2519.93	2330.5
40 ℃	3573.33	3120.71	3493.92	3057.19	3493.92	3176.3	3343.76	3044.19

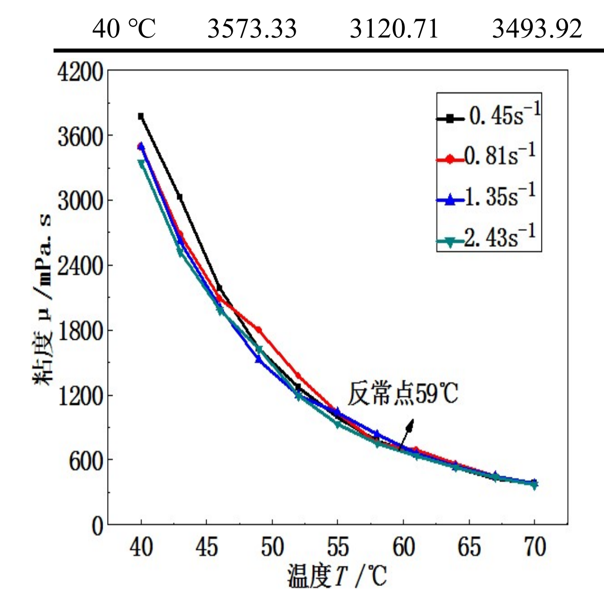


图 1 处理前原油表观粘度

Fig. 1 the apparent viscosity of crude oil before treatment

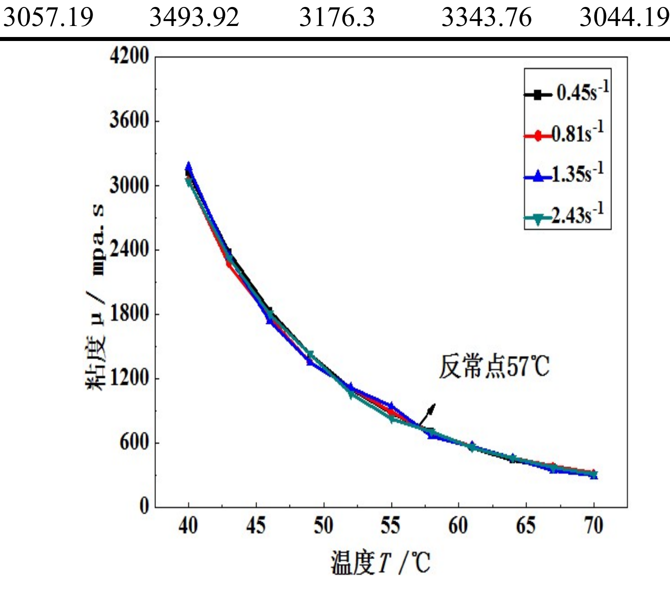


图 2 处理后原油表观粘度

Fig. 2 the apparent viscosity of crude oil after treatment

由图 1、图 2 比较可以看出，经菌发酵液处理 5 d 后，原油的反常点下降 2 ℃，处于非牛顿流体温度段的原油粘度远低于该温度段不加菌发酵液处理的原油粘度。处理前的原油非牛顿流体温度段的粘度范围为（800-3600） mpa.s，处理后该温度段粘度范围下降至（750-3200）mpa.s，下降率在 6.25%-11.1%，而处于牛顿流体温度段的原油粘度前后基本没有变化。

2.2 傅里叶红外色谱对原油成分的测定

利用傅里叶红外色谱仪对含蜡原油处理前后成分进行分析，结果如图 3。

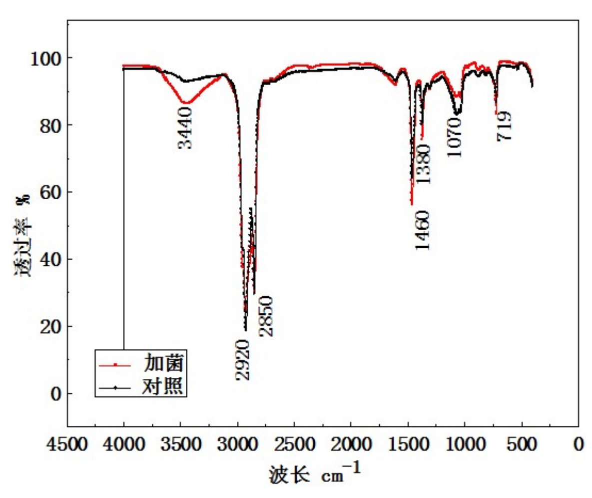


图 3 处理前后原油的红外光谱图

Fig. 3 the infrared spectrum of crude oil before and after treatment

从图可以看出在 3700-3100 cm^{-1} 波数范围内，峰带较宽，谱带较强，此处是 O-H 键的伸缩振动频率区，是确定醇、酚、有机酸的重要依据，该处峰型较宽是因为有机化合物浓度较大，发生多分子缔合，如醇酚 O-H 对称伸缩振动在 3400-3200 cm^{-1}，游离的胺类-NH_2 处在 3550-3300 cm^{-1} 以及缔合的胺根-NH 处在 3460-3420 cm^{-1} 处。同时在波数为 1500-600 cm^{-1} 范围内，仲醇的 C-O 键的振动频率在 1100 cm^{-1} 左右，峰型较宽，振动较强烈，伯醇的 C-O 键的振动约在 1050 cm^{-1} 处，峰型较宽，NH 的非平面摇摆在 750-700 cm^{-1} 范围内[4-5]。由此可知，菌发酵液处理油样后能产生类似醇酚、胺类的有机

物质，该类有机物质在原油中能充当有机溶剂的作用，能溶解原油中重质物质，从而降低原油粘度[6-7]。该实验结果与粘温曲线所得结论相符。

2.3 DSC 测量原油的含蜡量

利用 Q2000 DSC 差示扫描量热仪测定含蜡原油处理前后的蜡含量、析蜡点和析蜡高峰点。实验得到热谱图后，对热谱图进行以下处理：连接样品的析蜡点与-20 ℃对应的点作为放热峰内插基线，内插基线与 DSC 曲线包围的峰面积即为试样结晶所放的热量[8]，蜡的平均结晶热取为 210 J/g[9]。采用式（1）计算原油中的含蜡量。

$$含蜡量=\frac{\int_{T_C}^{-20} dQ}{\overline{Q}} \qquad (1)$$

实验结果如图 4、图 5。

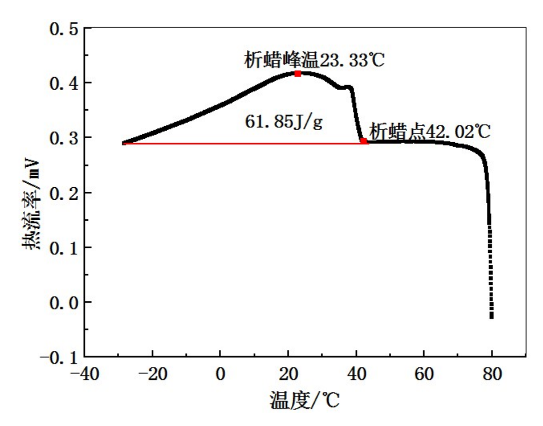


图 4 处理前原油的 DSC 曲线图

Fig. 4 the DSC Curve of the heavy oil before treatment

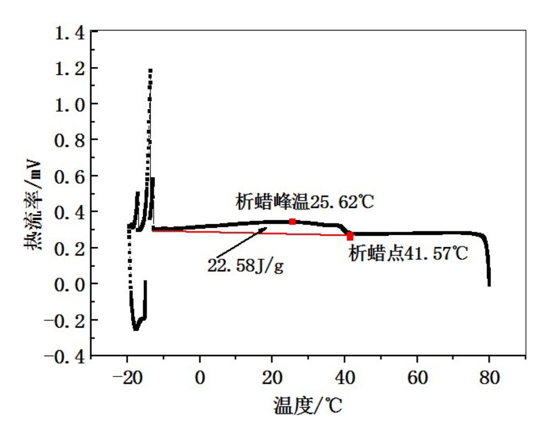


图 5 处理后原油的 DSC 曲线图

Fig. 5 the DSC Curve of the heavy oil after treatment

由图 4、图 5 对比可以看出，菌发酵液作用前、后的原油析蜡点、析蜡峰温及蜡的结晶热有明显的区别。按照蜡的平均结晶热取为 210 J/g[9]来计算，处理前原油蜡含量为 29.45%，处理 5 天后原油的蜡含量降为 10.75%。同时，由图可以看出，经菌发酵液处理后原油的析蜡点由 42.02 ℃降至 41.57 ℃，而析蜡峰温由 23.33 ℃上升至 25.62 ℃。由于石蜡族烷烃的主要成分为 C16-C28 的饱和烃[10],说明嗜蜡菌株 L-5 对 C16-C28 的饱和烃降解比较显著，能将高碳直链烷烃降解成低碳烷烃化合物[11]，同样也证明了该菌株适合应用于含蜡原油的除蜡作用。

2.4 利用偏光显微镜观察原油蜡晶的微观结构

室温下，利用偏光显微镜在 50 倍的放大倍数下观察原油中蜡晶的微观结构，并利用 ImageJ 软件对图片进行测量统计，偏光显微镜观察蜡晶结构如图 6、图 7，经 ImageJ 软件对显微镜照片进行阈值处理后测量统计如表 2，阈值处理图像如图 8、图 9。

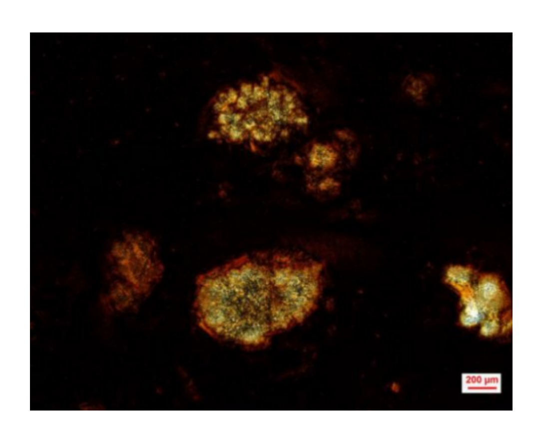


图 6 处理前原油中蜡晶显微镜图

Fig. 6 the microscope picture of wax crystals in crude oil before treatment

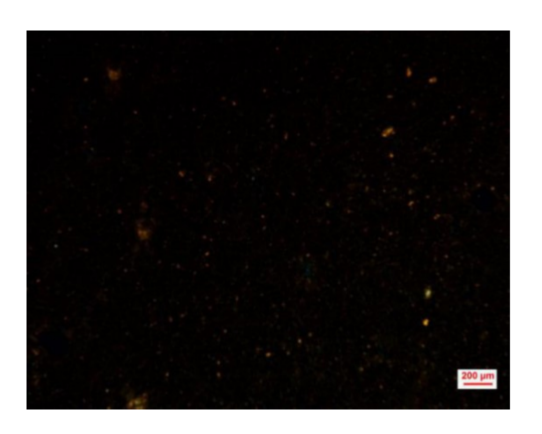


图 7 处理后原油中蜡晶显微镜图

Fig. 7 the microscope picture of wax crystals in crude oil after treatment

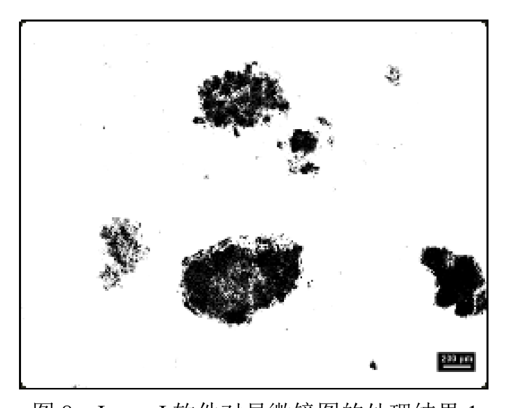


图 8 ImageJ 软件对显微镜图的处理结果 1

Fig. 8 the processing result by software ImageJ

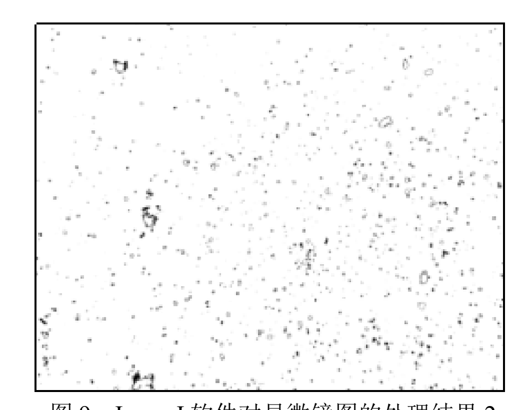


图 9 ImageJ 软件对显微镜图的处理结果 2

Fig. 9 the processing result by software ImageJ

表 2 ImageJ 软件对处理前后蜡晶显微镜图片测量计算结果

Table 2 the measuring result of wax crystals' microscope pictures processed by software ImageJ

	最大直径/μm	平均弗雷特径/μm	最小弗雷特径/μm
加菌前	609.1	79.1	6.1
加菌后	72.1	50.3	5.6

其中费雷特径（Feret's diameter）是用来描述不规则颗粒的一种衡量单位，它测量的是一定方向上的颗粒投影轮廓上边界平行线间的距离，在显微镜图片中该方向为与视线垂直与视线垂直。

从表中和图片中都可以看出，处理前后的蜡晶尺寸大小有很明显的区别。处理前的油样中蜡晶尺寸大且聚集在一起，形成稳固的结构，大块的蜡晶粒径大小达到 609.1 μm，而经过 ImageJ 软件将聚集在一起的大块蜡晶进行分散化计量，测得其平均费雷特径大小为 79.1 μm，最小蜡晶的费雷特径为 6.1 μm。而经过 ZL-7 号菌发酵液作用 5 天后，油样中的蜡晶明显变小、变分散，大块的蜡晶粒径大小下降为 72.1 μm。软件计算分散蜡晶平均费雷特径大小为 50. 3 μm，最小费雷特径大小为 5.6 μm。

3 结论

利用已发现的菌种，按照 10%的体积分数将该菌种的发酵液放入含蜡原油中，摇床 40 ℃、150 rpm 培养 5 天。

1）旋转粘度计测得油样处在非牛顿流体温度段的粘度从（800-3600） mpa.s 下降至（750-3200） mpa.s，下降率在 6.25%-11.1%，而处于牛顿流体温度段的粘度前后基本没有变化，同时油样的反常点下降 2 ℃。

2）傅里叶红外色谱仪分析油样处理前后的成分，发现经过菌发酵液处理后，油品中产生了醇酚、胺类的有机物质，该类有机物质在原油中能充当有机溶剂的作用，能溶解原油中重质物质，从而降低原油粘度。

3）DSC 差示热量扫描仪测得原油的蜡含量从 29.45%下降至 10.75%；同时析蜡点从 42.02 ℃降至 41.57 ℃；析蜡峰温由 23.33 ℃上升至 25.62 ℃。

4）偏光显微镜下看到油样中蜡晶结构尺寸大且聚集在一起，经过菌发酵液处理 5 天后的蜡晶结构变得小而分散。软件 ImageJ 对显微镜照片处理后测量得到：最大蜡晶粒径从 609.1 μm 下降至 72.1 μm；平均费雷特径大小从 79.1 μm 下降到 50.3 μm；最小弗雷特径从 6.1 μm 下降到 5.6 μm。

参考文献

[1]陈李斌. 原油输送工艺技术发展现状及其研究新进展[J]. 新疆石油科技, 2005, 01: 63-68.

CHEN Libin. Development Status and Research Progress of Crude Oil Transportation Technology[J]. Xinjiang Petroleum Science & Technology, 2005, 15(01): 63-68.

[2]蒲欢,梁光川,李维. 含蜡原油常温输送技术的研究与应用[J]. 管道技术与设备, 2011, 03: 4-6,12.

PU Huan, LIANG Guangchuan, LI Wei. Research and Application of Waxy Oil Transportation Techniqueat Normal Temperature[J]. Pipeline Technology and Equipment, 2011, 03: 4-6,12.

[3]陈李斌. 国内外含蜡原油管输工艺的现状和新进展[J]. 中国石油和化工, 2004, 07: 43-47.

CHEN Libin. Present Situation and New Progress of the Crude Oil Pipeline Transportation Technology at Home and Abroad[J]. China Petroleum and Chemical Industry, 2004, 07:43-47.

[4]邢梅霞,夏德强. 光谱分析[M]. 第 1 版. 北京: 中国石化出版社, 2012: 112-146.

XING Meixia, XIA Deqiang. Spectral Analysis[M]. First

Edition. Beijing: China Petrochemical Press, 2012: 112-146.
[5]周建平,朱向群. 傅里叶变换红外光谱法对重质燃料油中非石油烃类物质的定性检验及探讨[J]. 华东电力, 2012, 12: 2275-2278.
ZHOU Jianping, Zhu Xiangqun. Qualitative Testing of Non-petroleum Hydrocarbons in Heavy Fuel Oil Using Fourier Transform Infrared Spectroscope[J]. East China Electric Power, 2012, 40(12): 2275-2278.
[6]包木太,牟伯中,王修林. 采油微生物代谢产物分析[J]. 油田化学, 2002, 19(02): 188-192.
BAO Mutai, MOU Bozhong, WANG Xiulin. Analysis of Microbial Metabolites in Oil Production[J]. Oil Field Chemistry, 2002, 02: 188-192.
[7]武盈. 微生物石油降粘的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2009.
WU Ying. An Oil Reducation Study By Microbial Method[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2009.
[8]马冬晨,曾雄飞,陈德恩. 对差示扫描量热法测定原油中蜡的质量分数的思考[J]. 石油天然气学报, 2013, 35(09): 102-104.
MA Dongchen, ZENG Qiongfei, CHEN Deen. Research on Determination Wax Mess Fraction in Crude Oil by Using Differential Scanning Calorimetry[J]. Journal of Oil and Gas Technology, 2013, 35(09): 102-104.
[9]苏慧君,陈刚,栗菁等. 玉门稠油组分特征及其对结蜡行为的影响[J]. 燃料化学学报, 2014, 42(02): 187-192.
SU Huijun, CHEN Gang, LI Qing, et al. Characteristics of Yumen Heavy Oil Components and Its Effect on Wax Deposition Behavior[J]. Jounal of Fuel and Chemistry and Technology, 2014, 42(02):187-192.
[10]郝春雷,刘永建,王大威等. 复合驱油菌 SF67 的性能评价及现场应用[J]. 大庆石油学院学报, 2008, 32(02): 27-31.
HAO Chunlei, LIU Yongjian, WANG Dawei, et al. Field application and evaluation of compound bacteria - SF67 for enhancing recovery[J]. Journal of Northeast Petroleum University, 2008, 32(02): 27-31.
[11]张廷山,兰光志,邓莉等. 微生物降解稠油及提高采收率实验研究[J]. 石油学报, 2001, 22(01): 54-57.
ZHANG Tingshan, LAN Zhiguang, DENG Li, et al. Experient on Heaving Oil Degradation and Enhancing Oil Recovery by Microbial Treatment[J]. Acta Petrolei Sinica, 2001, 22(01): 54-57.